

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-104141

(43)Date of publication of application : 15.04.1994

---

(51)Int.Cl.

H01G 9/00

---

(21)Application number : 04-300237

(71)Applicant : NISSIN ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 21.09.1992

(72)Inventor : NAOI KATSUHIKO  
ASADA MANABU  
HAYASHI YOSHIKI

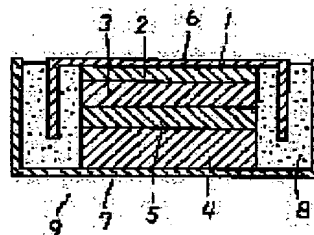
---

## (54) ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase the capacitance of an electric double layer capacitor, to reduce the internal resistance and to simplify the configuration of a polarizable electrode.

CONSTITUTION: A conductive polymer film 3 formed on the surface of a polymerization electrode 2 used for obtaining conductive polymer by electrolytic polymerization is, as it is, considered as a polarizable electrode 1. An electrolyte is impregnated into said polarizable electrode 1 and an electric double layer capacitor is formed by intervening separators.



---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.10.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-104141

(43)公開日 平成6年(1994)4月15日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 G 9/00

識別記号

3 0 1 A 7924-5E

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-300237

(22)出願日 平成4年(1992)9月21日

(71)出願人 000003942

日新電機株式会社

京都府京都市右京区梅津高畝町47番地

(72)発明者 直井 勝彦

東京都小金井市貫井南町2-10-2

(72)発明者 浅田 学

京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内

(72)発明者 林 義記

京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内

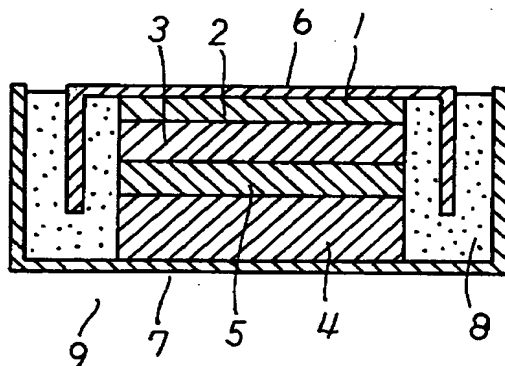
(74)代理人 弁理士 中沢 謹之助

(54)【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

(57)【要約】

【目的】 電気二重層キャパシタの大容量化及び内部抵抗の低減化を図るとともに、分極性電極の構成の簡易化を図ることを目的とする。

【構成】 導電性高分子を電解重合によって得るのに使用した重合電極の表面に生成された導電性高分子の膜をそのまま分極性電極とする。この分極性電極に電解液を含浸させ、セパレータを介在させて電気二重層キャパシタを構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 対とされた分極性電極に電解液を含浸し、セパレータを介して構成される電気二重層キャパシタにおいて、前記分極性電極のうちの少なくとも一方を、電解重合法により得られた導電性高分子膜そのものによって構成される電気二重層キャパシタ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】 周知のように電気二重層キャパシタは、一対の分極性電極と、各分極性電極の集電電極と、両分極性電極間に介在する多孔性のセパレータとによって主として構成されている。各分極性電極には電解液が含浸されている。

【0003】 従来では分極性電極として、活性炭または繊維状活性炭によって構成するのを普通としているが、これによると放電容量が小さく、そのため実際の使用において長時間にわたる放電を維持することができない欠点がある。また分極性電極と集電電極との接触抵抗が大きいので、大電流の取り出しが困難となる欠点がある。

【0004】 分極性電極として導電性高分子を使用することとも考えられているが、これから分極性電極を得るためには、導電性高分子を電解重合法または化学重合法によって生成し、これを洗浄、濾過、乾燥の工程を経由して粉末状とし、その粉末をペースト状にして分極性電極とする必要がある。そのためその製作に要する工程が極めて複雑となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、電気二重層キャパシタの大容量化及び内部抵抗の低減化を図るとともに、分極性電極の構成の簡易化を図ることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、導電性高分子を電解重合法により得られた導電性高分子膜そのものをもって分極性電極とし、これを一方または両方の分極性電極として、電気二重層キャパシタとしたことを特徴とする。

【0007】

【作用】 前記のように導電性高分子を電解重合法によって生成し、これを分極性電極とすることは、従来においても考えられていたことであるが、この従来法では、電解重合法による生成の際に、その重合電極の表面に生成された導電性高分子を重合電極から削りとり、これを前記のような工程を経由して粉末状とし、更にペースト状として分極性電極を構成するようにしていた。そのため大容量化、接触抵抗の低減化が困難であったのであ

る。

【0008】 これに対し本発明では、電解重合法の際に使用する重合電極の表面に生成された導電性高分子の膜をもってそのまま分極性電極として、電気二重層キャパシタに使用するようにしたので、容量が増大し、内部抵抗が減少するようになる。重合電極とその表面に生成された導電性高分子とをもってそのまま分極性電極とした場合は、重合電極と導電性高分子とは密に結合しており、したがって両者間の接触抵抗は極めて小さい値となるようになる。またこれにしたがって容量も更に増大するようになる。更に分極性電極が容易に得られるようになる。

【0009】 ここで使用できる導電性高分子として、ポリピロール、ポリアニリン、ポリフラン、ポリセレンフェン、ポリイソチアナフテン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリチオフェン、ポリフェニレンビニレン、ポリチオフエンビニレン、ポリフェニレンビニレンもしくはこれらの誘導体、あるいは共重合体で、自己ドーブ型、カチオン交換型、プロトン交換型などが好適である。

【0010】 導電性高分子を電解重合法により作成するには、モノマーを溶解させ、かつモノマーの電解酸化反応が起こる電位においても酸化されず、安定な有機溶剤もしくは水に、モノマーと支持電解質を溶解させ、これを電解重合すればよい。この電解重合により、その重合電極（陽極）の表面に導電性高分子が膜状に生成される。

【0011】 なおこの電解重合に使用する陽極としては、使用電位において安定であれば任意の導電体を使用できる。たとえば金、銀、銅、白金、ステンレス、チタン、ニッケル、錫、タングステンなどの金属、もしくはこれらの合金、あるいはカーボン（ポリアクリロニトリル系、ピッチ系、フェノール系など）が使用できる。また任意の物体にメッキなどにより導電性を付与したものであってもよい。

【0012】 前記した有機溶媒としては、カーボネート類、アルコール類、ニトリル類、アミド類、エーテル類などを、単独もしくは混合したものが利用できる。また支持電解質としては、プロトン、アルカリ金属イオン、4級アンモニウムイオン、4級ホスホニウムイオンなどの単独もしくは複数と、過塩素酸イオン、6フッ化リン酸イオン、4フッ化ホウ酸イオン、6フッ化ヒ素イオン、ハロゲンイオン、リン酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオンなどの単独もしくは複数を組み合わせたものが利用できる。

【0013】 前記のように電解重合の際に用いた陽極と、この陽極の表面に生成された導電性高分子の膜とをもってそのまま分極性電極とするか、またはその陽極の表面から剥離した導電性高分子の膜を分極性電極とし、これに電解液を含浸させ、セパレータを介して電極二重

層キャパシタを構成する。

【0014】この場合電気二重層キャパシタの対をなす両分極性電極を、ともに前記のようにして得たものを利用してよいし、また一方のみを前記のようにして得たものを利用してよい。その場合他方の分極性電極は、活性炭（粉末状又は繊維状）などの表面積の大きいものを使用するとよい。

【0015】分極性電極に含浸させる電解液としては、前記した電解重合時に使用した電解液または固体電解質（代表的なものとしてはポリエチレンオキシドとアルカリ金属塩を組み合わせたものなど）が使用できる。またセパレータとしては、ポリプロピレン多孔膜などがあげられる。

【0016】

【実施例】図1に本発明の実施例による電気二重層キャパシタの構成を示す。1は本発明による分極性電極で、導電性高分子の電解重合時に使用した重合電極2と、その際重合電極2の表面に生成された導電性高分子の膜3によって構成されている。4は前記した分極性電極1と対をなす他の分極性電極で、これは前記分極性電極と同じものか、または活性炭の層からなるものが使用される。両分極性電極1、4間にセパレータ5が介在する。

【0017】6はキャップ、7は缶、8はバッキンである。缶7内に電解液が含浸されてある両分極性電極1、4およびセパレータ5が収納される。缶7とキャップ6はバッキン8により絶縁されている。このバッキン8は電解液の洩れ防止をも兼ねている。

【0018】図2は図1に示す構成の電気二重層キャパシタ9を単位ユニットとし、その複数を結合して構成した電気二重層キャパシタ10を示す。図中11は各分極性電極のリード電極、12は外装ケース、13は絶縁ケ＊

\*ースである。このように単位ユニットの複数を積層して構成すると、耐電圧が上昇するようになって都合がよい。

【0019】次に本発明の具体的な実施例1～3について説明する。実施例1は次のようにして行なった。表面をブラスト処理したステンレス（厚さ0.1mm）を重合電極とし、2（モル/リットル）の過塩素酸リチウムを含有するプロピレンカーボネート溶液に、ピロールを0.1（モル/リットル）溶解させた溶液に含浸し、銀-銀イオン参照電極基準で0.8ボルトの定電位電解を所定重合電荷量によって1、10、100、1000、10000、10万、100万（ミリクーロン/平方センチメートル）まで行なった。

【0020】上記の重合電極を直径13mmの円形に打ち抜き、これを正極とし、また負極には1000平方メートル/グラムの繊維状活性炭（直径13mm）を、セパレータとしてポリプロピレン多孔膜をそれぞれ使用した。そして電解液としてプロピレンカーボネート溶液に、2（モル/リットル）の過塩素酸リチウム（LiC104）を用い、図1に示すような電気二重層キャパシタを構成した。

【0021】これを2.6ボルトで充電し、そのあと0.1ミリアンペアで1.0ボルトまで定電流放電させた。その結果（1回目と100回目の容量と内部抵抗）を表1に示す。なお表1において、重合電荷量、容量および内部抵抗の単位は、それぞれ（ミリクーロン/平方センチメートル）、（ファラッド）および（オーム）である。

【0022】

【表1】

重合電荷量	1 回目		100 回目	
	容量	内部抵抗	容量	内部抵抗
1	0.4	7.0	0.4	7.1
10	2.5	7.6	2.6	7.7
100	3.0	8.2	3.1	8.4
1,000	3.8	8.6	3.8	8.8
10,000	4.2	9.1	4.3	9.8
100,000	4.6	9.6	4.8	10.2
1,000,000	4.7	11.0	4.2	18.3

【0023】実施例2は次のようにして行なった。すなわち実施例1と同様に、1000（ミリクーロン/平方センチメートル）の重合電荷量で作成した導電性高分子の膜を重合電極から剥離し、これを正極として実施例1

と同様の電気二重層キャパシタを構成した。この1回目の容量は3.7（ファラッド）であり、内部抵抗は13.9オームであった。

【0024】実施例3は次のようにして行なった。すな

わち実施例1と同様に、1000（ミリクーロン／平方センチメートル）の重合電荷量で作成した導電性高分子の膜と重合電極とをもって正、負の両分極性電極とし、これによって実施例1と同様の電気二重層キャパシタを構成した。これの1回目の容量は2.2（ファラッド）であり、内部抵抗は8.5オームであった。

【0025】比較のために、前記実施例と同じ導電性高分子を、所定重合電荷量を1000（ミリクーロン／平方センチメートル）として電解重合し、そのとき電極上に生成した導電性高分子を電極からけずり取って捕集し、これをアセトンで洗浄し、乾燥して粉碎し、これをポリテトラフルオロエチレンと混合して、直径13mmで厚さ0.2mmのシートを得た。これを正極の分極性電極とし、前記した実施例と同様の電気二重層キャパシタを構成した。この第1回目の容量は1.4（ファラッド）、内部抵抗は28.0オームであった。

【0026】各実施例および比較例から理解されるように、本実施例による場合の方が容量は大きいし、また内部抵抗も少ないことが判明する。なお本実施例の場合重合電荷量を100万（ミリクーロン／平方センチメートル）としたものの100回目では、それ以下のものより\*

\*も容量が減少し、内部抵抗も大きく増大する傾向にある。そのためには重合電荷量は100万（ミリクーロン／平方センチメートル）未満とするのが望ましい。

【0027】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、導電性高分子を電解重合法により得られた導電性高分子膜をもって分極性電極とするようにしたので、従来の電気二重層キャパシタよりも大容量、低内部抵抗とすることができし、またこの分極性電極として電解重合時の重合電極に生成した導電性高分子の膜をそのまま使用するようにしているので、分極性電極が容易に構成できるといった効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

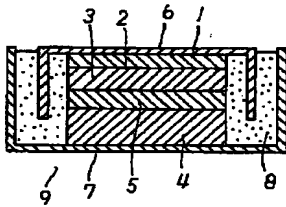
【図1】本発明の実施例を示す断面図である。

【図2】本発明の他の実施例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 導電性高分子を備えた分極性電極
- 2 重合電極
- 3 導電性高分子の膜
- 4 分極性電極1と対をなす他の分極性電極

【図1】



【図2】

